Zum Elektronenresonanzspektrum von SO im Gaszustand

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Arndt

aus Berlin

1968

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Zum Elektronenresonanzspektrum von SO im Gaszustand

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Arndt

aus Berlin

1. Referent: Prof. Dr. R. Honerjäger
2. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19.7.1968
Tag der Promotion: 20. DEZ 1968

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 2

Zusammenstellung der Bezeichnungen 3

1. Einleitung 5

2. Meßapparatur 5

3. Berechnung der Energieniveaus von SO 7

3.1 Der Hamiltonoperator 7

3.2 Die Matrix des ungestörten Problems 8

3.3 Die Hauptachsentransformation der Matrizen $\hat{H}^{b}_{eff}$ 10

3.4 Der Störoperator $\hat{H}_{m}$ 10

3.5 Die Matrixelemente des Störoperators in der Basis b 11

3.6 Die Matrixelemente des Störoperators in der Basis f 12

4. Meßergebnisse und Auswertung 14

4.1 Das Spektrum von $S^{32}O^{16}$ 14

4.2 Das Spektrum von $S^{34}O^{16}$ 21

4.3 Die Fehler der Meßwerte 24

5. Schluß 25

Anhang 26

Literaturverzeichnis 28

Zusammenfassung

Wir haben zehn elektrische Dipolübergänge zwischen den Zeeman-Komponenten der Feinstrukturterme der Rotationsniveaus von $S^{32}O^{16}$ im $^3\Sigma$-Grundzustand gemessen sowie sieben Übergänge der gleichen Art von $S^{34}O^{16}$. Die Übergangsfrequenzen lagen bei 9,2 GHz und 32 GHz. Bezieht man den gesamten relativen Meßfehler auf das Magnetfeld, so hat er den Wert $2 \cdot 10^{-5}$ für $S^{32}O^{16}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ für $S^{34}O^{16}$. Mit der Methode der Elektronenresonanz gewonnene Meßwerte für Übergänge zwischen den Termen J=1, K=1 und J'=1, K'=2 sind bereits aus der Literatur bekannt. Neu sind die Messungen von Übergängen zwischen den Termen J=2, K=2 und J'=2, K'=3 sowie J=0,K=1 und J'=1, K'=0.
Die Theorie, die zur Auswertung benutzt wurde, basiert auf den Arbeiten von Tinkham und Strandberg.
Wir haben die Molekülparameter $B_{(o)}$, $\lambda_{(o)}$, $\mu_{(o)}$, $\rho_{(o)}$ und $D_{(o)}$ aus den vorliegenden Meßwerten von Übergängen zwischen Feinstrukturtermen der Rotationsniveaus bestimmt. Die Meßwerte stammen von Winnewisser et al. und von Amano et al. für $S^{32}O^{16}$ bzw. von Amano et al. für $S^{34}O^{16}$. Unter Benutzung dieser Parameter haben wir dann die g-Faktoren g_s, g_l und g_r aus unseren Meßwerten gewonnen. Die g-Faktoren von $S^{34}O^{16}$ wurden erstmals durch direkte Anpassung an Meßwerte bestimmt.

Zusammenstellung der Bezeichnungen

	vgl. S.	
v,S,J,K,M,Σ, v',S',J',K',M',Σ'		Quantenzahlen
$\hat{J}$, $\hat{K}$, $\hat{S}$	7	Operator zum Gesamtdrehimpuls, zum Drehimpuls des Kerngerüstes, zur Resultanten der Elektronenspins
ω_e, b, B_e, $\hbar\omega_{01}$, α_e, $D_{(v)}$	7 9	Molekülparameter des schwingenden Rotators
λ_e, λ_1, λ_2, $\lambda_{(v)}$, $\rho_{(v)}$	7 9	Molekülparameter zur Spin-Spin-Wechselwirkung
μ_e, μ_1', μ_1, $\mu_{(v)}$	7 9	Molekülparameter zur Spin-Rotations-Wechselwirkung
ξ	7	Abkürzung für $(R-R_e)/R_e$
R, R_e	7	Kernabstand, dsgl. im Potentialminimum
M, M'	7,22	reduzierte Massen
x, y, z	7	kartesisches Koordinatensystem mit dem Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls. Die z-Achse weist in die Richtung der Kernverbindungslinie
$\hat{H}$, $\hat{H}_o$, $\hat{H}_m$	7,11	Hamiltonoperatoren
$\hat{H}_{vibr}$	7	Abkürzung für einen Teil des Hamiltonoperators $\hat{H}_o$
$(vSKMJ\|\hat{K}^2\|vSKMJ)$	8	Matrixelement des Operators $\hat{K}^2$ in der Basis zu Hunds Kopplungsfall b
Basis a, b	11,8	Basis zu Hunds Kopplungsfall a bzw. b
ε	8,9	Abkürzung
$\hat{H}^b_{eff}$	9	3x3-Matrix, Teil der Matrix von $\hat{H}_o$ in der Basis b
$A_{\mu\mu}$, $A_{\mu\lambda}$	9	Abkürzungen
$\hat{T}_J$	10	unitäre Matrix, die $\hat{H}^b_{eff}$ auf Hauptachsen transformiert, Transformationsmatrix von der Basis b nach der Basis f
k_J, l_J	10	Matrixelemente von $\hat{T}_J$
Basis f	10	in dieser Basis ist die Matrix des Hamiltonoperators $\hat{H}_o$ diagonal
$E_{K,\tau}$, $E_{\tau,K}$	10	Termwert

	vgl. S.	
μ_B	11	Bohrsches Magneton
H	11	Betrag des statischen Magnetfeldes $\hat{H}$
X, Y, Z	11	raumfestes kartesisches Koordinatensystem mit dem Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls; die Z-Achse weist in die Richtung des statischen Magnetfeldes
g_s, g_l, g_r	11	g-Faktoren
$\hat{\varphi}_{Z,g}$	11	Operator des Richtungskosinus des Winkels zwischen Z und g=x,y,z
$\hat{S}_J$	12	unitäre Transformation von der Basis a nach der Basis b
a_J, c_J	12	Matrixelemente von $\hat{S}_J$
g, g_L, g_R	12	Abkürzungen für Kombinationen von g-Faktoren
$((vSKMJ\|\hat{H}_m^f\|vSKMJ))$	12,13	Matrixelement des Operators $\hat{H}_m$ in der Basis f. Die Quantenzahlen dienen nur zur Unterscheidung der Matrixelemente
v_g, v_b	15,20	gemessene bzw. berechnete Übergangsfrequenz
v_p	20	Protonenresonanzfrequenz
dv_b/dv_p	20	berechneter Quotient. Es ist dv_b die Änderung der Übergangsfrequenz bei Änderung des Magnetfeldes um $dH=const.dv_p$
I	20	gemessene Signalstärke
C	21	Konstante, $v_p C^{-1}=H\mu_B\hbar^{-1}$
ρ^2	23	Verhältnis der reduzierten Masse von $S^{32}O^{16}$ zur reduzierten Masse von $S^{34}O^{16}$, $\rho^2=M/M'$

1. Einleitung

Es sind bereits eine Reihe von zweiatomigen Molekülen mit der Methode der Elektronenspinresonanz untersucht worden. Am eingehendsten sind Überlegungen über molekularen Sauerstoff angestellt worden, z.B. von Tinkham und Strandberg, von Bowers, Kamper und Lustig und von Tischer. Wir haben eine weitere VI-VI-Verbindung untersucht, um die Messungen an Verbindungen dieses Typs fortzusetzen.

Es sind bereits Veröffentlichungen über das ESR-Spektrum von SO bekannt. Die erste stammt von McDonald; er mißt vier Absorptionslinien. Daniels und Dorain messen sechs Linien. Davon gehören vier zu $S^{32}O^{16}$ und zwei zu $S^{34}O^{16}$. Sie können mit einer groben Näherungsrechnung die Quantenzahlen der an den Übergängen beteiligten Terme festlegen. In einer weiteren Veröffentlichung geben die gleichen Autoren genauere Meßwerte an und führen eine genaue Auswertung durch.

Carrington, Levy und Miller und auch Carrington und Levy setzen bei der Auswertung ihrer Messungen an SO im $^3\Sigma$-Grundzustand für den g_s-Faktor des Elektrons im Molekül den gleichen Wert voraus wie beim freien Elektron. Aus diesem Grunde sind ihre Werte für die g-Faktoren nur schlecht mit denen von Daniels und Dorain und unseren zu vergleichen.

Es erschien uns wünschenswert, zur genauen Bestimmung der g-Faktoren von $S^{32}O^{16}$ Übergänge zu messen, bei denen sie in möglichst unterschiedlichen Kombinationen vorkommen. Wir haben deshalb auch sechs Übergänge bei einer Frequenz von 32 GHz gemessen und sie zusammen mit Meßwerten für drei der fünf bekannten Linien im X-Band ausgewertet. Im Q-Band waren bisher noch keine Elektronenresonanzmessungen aus der Literatur bekannt.

2. Meßapparatur

Wir benutzen ein kommerzielles Elektronenresonanzspektrometer (AEG) mit X- und O-Band Einschüben.

Im X-Band verwenden wir einen Rechteckresonator vom Typ H103. Im O-Band benutzen wir einen zylindrischen Resonator vom Typ HO11. Durch den X-Band-Resonator können wir ein Probenrohr mit 10 mm Außendurchmesser stecken; beim Zylinderresonator sind beide Endflächen nicht fest mit dem Zylinderkörper verbunden, so daß in den Resonator ein Quarzeinsatz gesteckt werden kann, der ihn völlig ausfüllt.

Eine Skizze der Vakuum- und Mikrowellenteile am Resonator sehen wir in Bild 1.

Der atomare Sauerstoff mischt sich im Quarzeinsatz im Resonator mit dem durch die Kapillare gepreßten COS. Die Reaktionsprodukte werden durch ein Quarzrohr, das oberhalb des Hohlleiters und oberhalb der Zeichenebene angebracht ist, abgepumpt.

Die Quarzkapillare hat einen Außendurchmesser von 1,4 mm bei einer Wandstärke von 0,2 mm. Ihre Öffnung im Resonator ist gerade. Bereits mit dieser Anordnung ist die Durchmischung der Gase im Resonator gut. Die Kapillare wird durch ein Quarzrohr von 3,0 mm Außendurchmesser, Wandstärke 0,3 mm, gesteckt. Das untere Ansatzrohr des Quarzeinsatzes hat die gleichen Maße. Beide Rohre sind mit den anschließenden Quarzrohren vakuumdicht mit Araldit verklebt.

Der Quarzeinsatz im Resonator hat einen Außendurchmesser von 10,6 mm bei etwa 0,4 mm Wandstärke. Wir haben für die Messungen dieser Arbeit einen Einsatz von 20,5 mm Länge benutzt.

Der zylindrische Resonatorkörper ist nicht fest mit dem Hohlleiter verbunden. Er wird - das ist aus der Skizze nicht vollständig ersichtlich - mit der unteren Überwurfmutter an den Hohlleiter gepreßt, auf den an dieser Stelle der untere Abschlußdeckel des Resonators aufgelötet ist.

Die gezeichnete Anordnung ist fest auf eine starke Kunststoffplatte montiert.

Die Modulationsspulen für die Feldmodulation (125 kHz) werden außerhalb des Resonatorkörpers angebracht. Der Resonatorkörper besteht aus mehreren 0,5 mm dicken Ringen, die in Araldit eingebettet sind.

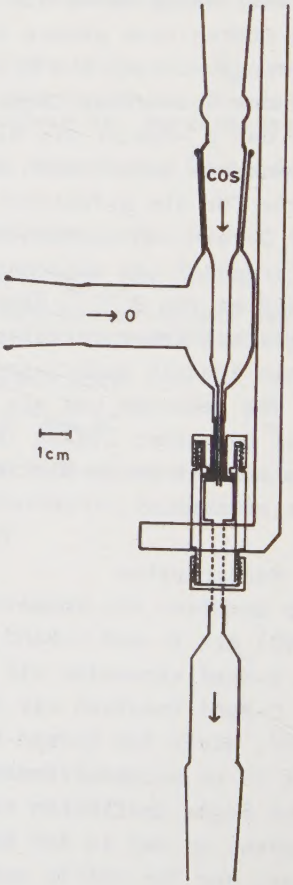

Bild 1

Wir benutzen einen 6-Zoll Magneten (V 4007) und ein Netzgerät (V 2200 A) der Firma Varian. Gemessen haben wir bei einem Polschuhabstand von 39,5 mm.
Zur Magnetfeldmessung verwenden wir einen Kernresonanzmagnetfeldmesser der Firma AEG mit selbst angefertigten zylindrischen Protonenresonanzsonden, deren Länge um den Faktor 12 größer als ihr Durchmesser ist und die mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung einer Konzentration von 0,319 Mol/Liter gefüllt sind. Die Messung der Protonenresonanzfrequenz nehmen wir mit einem Zähler (5245 L mit Einschub 5261 A) der Firma Hewlett-Packard vor, der gleichzeitig zum Messen der Frequenz des C-Oszillators des Frequenzmessers FD3 (Schomandl) benutzt wird; das FD3 dient zur Messung der im X- oder Q-Band gelegenen Übergangsfrequenz.
Zur Erzeugung des Vakuums benutzen wir eine einstufige Drehschieberpumpe (1SC450B) von Edwards.
Den atomaren Sauerstoff , den wir zur Herstellung von SO nach der Gleichung $COS + 2O \rightarrow CO_2 + SO$ brauchen, erzeugen wir durch eine elektrodenlose Entladung in O_2; die dazu benötigte HF-Energie entnehmen wir einem Generator (PH 1201/05) der Firma Philips.

3. Berechnung der Energieniveaus von SO

3.1 Der Hamiltonoperator

Als Grundlage für unsere theoretischen Überlegungen dienen die Arbeiten von Tinkham und Strandberg.
Wir benutzen als Hamiltonoperator
$\hat{H}=\hat{H}_o+\hat{H}_m$, wobei $\hat{H}_m$ bei Abwesenheit eines Magnetfeldes verschwindet. Es ist

$$\hat{H}_o=\hat{H}_{vibr}+B_e(1-2\hat{\xi}+3\hat{\xi}^2)\hat{K}^2+\frac{2}{3}(\lambda_e+\lambda_1\hat{\xi}+\lambda_2\hat{\xi}^2)(3\hat{S}_z^2-\hat{S}^2)+(\mu_e+\mu_1'\hat{\xi})(\hat{K}\hat{S})$$

mit

$$\hat{H}_{vibr}=\hat{P}^2_{vibr}/2M+\frac{1}{2}M\omega_e^2R_e^2\hat{\xi}^2+b\hat{\xi}^3 \quad \text{und} \quad \xi=(R-R_e)/R_e.$$

R ist der Kernabstand und R_e der Kernabstand im Potentialminimum. M bezeichnet die reduzierte Masse. Die z-Achse weist in die Richtung der Kernverbindungslinie. Das kartesische Koordinatensystem x,y,z hat seinen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls. Die einzelnen Summanden haben in erster Näherung folgende Bedeutung: Der erste beschreibt die Schwingungsenergie in einem anharmonischen Potential (Potentialansatz nach Dunham), der zweite die Rotationsenergie des schwingenden Moleküls, der dritte die Wechselwirkungsenergie der Elektronenspins und der vierte die Energie der Wechselwirkung zwischen den Spins und

dem magnetischen Moment, das durch die Rotation des Kerngerüstes entsteht.

Berücksichtigt man den Einfluß der vom Grundzustand verschiedenen Elektronenzustände bis zur zweiten Näherung, dann zeigt sich, daß im feldfreien Fall außer den Matrixelementen, die durch diese Summanden entstehen, keine weiteren anderer Struktur auftreten (Tinkham und Strandberg, Kayama und Baird). Es setzen sich die Konstanten B, λ und μ aus jeweils zwei Teilen zusammen, von denen der eine, der in der höheren Näherung hinzukommt, von den vom Elektronengrundzustand verschiedenen Zuständen herrührt.

Das nach der Schrödingergleichung zu lösende Problem besteht nun darin, $\hat{H}$ durch eine unitäre Ähnlichkeitstransformation zu diagonalisieren. Die erhaltenen Diagonalelemente sind dann die gesuchten Energieeigenwerte.

3.2 Die Matrix des ungestörten Problems

Unter der Basis zu Hunds Kopplungsfall b verstehen wir das Eigenfunktionssystem, das aus dem Produkt von Eigenfunktionen $\varphi(v)$ des Harmonischen Oszillators, $\varphi(S)$ zum Quadrat des gesamten Elektronenspins, $\varphi(K)$ zum Quadrat des Drehimpulses der Rotation des Kerngerüstes, $\varphi(J)$ zum Quadrat des Gesamtdrehimpulses und $\varphi(M)$ zur Projektion des Gesamtdrehimpulses auf eine ausgezeichnete raumfeste Achse besteht. Für die nicht verschwindenden Matrixelemente von $\hat{H}_o$ erhält man in dieser Basis b bei einer Phasenwahl wie bei Tinkham und Strandberg:

$$(vSKMJ|\hat{K}^2|vSKMJ)=K(K+1)$$

$$(vSKMJ|\hat{S}^2|vSKMJ)=S(S+1)$$

$$(vSKMJ|\hat{K}\hat{S}|vSKMJ)=1/2\,[J(J+1)-K(K+1)-S(S+1)]$$

$$(vSKMJ|\hat{S}_z|vSK+1MJ)=(vSK+1MJ|\hat{S}_z|vSKMJ)=$$
$$\tfrac{1}{2}\{[(J+K+1)(J+K+2)-S(S+1)][S(S+1)-(J-K)(J-K-1)]\}^{1/2}\{(2K+1)\cdot(2K+3)\}^{-1/2}$$

$$(vSKMJ|\hat{H}_{vibr}|v'S'K'M'J')=\{\hbar\omega_e/2\,(2v+1)\delta_{v',v}+b\varepsilon^{3/2}[[(v-2)(v-1)v]^{1/2}\delta_{v',v-3}+3v^{3/2}\delta_{v',v-1}+3(v+1)^{3/2}\delta_{v',v+1}+[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}\delta_{v',v+3}]\}\delta_{S'S}\delta_{K'K}\delta_{M'M}\delta_{J'J}$$

$$(vSKMJ|\hat{\xi}|vS'K'M'J')=$$
$$\varepsilon^{1/2}\{v^{1/2}\delta_{v',v-1}+(v+1)^{1/2}\delta_{v',v+1}\}\delta_{SS'}\delta_{KK'}\delta_{MM'}\delta_{JJ'},\ \text{mit}\ \varepsilon=B_e/\hbar\omega_e.$$

Diese Matrix ist nicht diagonal in v und K. Da die Abstände benachbarter Schwingungsterme groß sind gegen die Abstände be-

nachbarter Rotationsterme, können wir eine Van-Vleck-Transformation durchführen, die in zweiter Näherung zu einer in v diagonalen Stufenmatrix führt. Für den Wert S=1 der Spinquantenzahl sind die Stufen 3x3-Matrizen $\hat{H}^{b}_{eff}$ der Form

$$\hat{H}^{b}_{eff}=\begin{array}{c|ccc} K\backslash K' & J-1 & J & J+1 \\ \hline J-1 & E_{v,K,J;v,K',J} & 0 & E_{v,K,J;v,K',J} \\ J & 0 & E_{v,K,J;v,K',J} & 0 \\ J+1 & E_{v,K,J;v,K',J} & 0 & E_{v,K,J;v,K',J} \end{array} .$$

Dabei gilt für die $E_{v,K,J;v,K',J}$:

$$E_{v,K,J;v,K'=K,J}=E_o(v)+K(K+1)[B_{(v)}-K(K+1)D_{(v)}]+$$
$$+f(J,K,S)[\mu_{(v)}+K(K+1)\mu_1]+\frac{2}{3}e(J,K,S)[\lambda_{(v)}+K(K+1)\rho_{(v)}]-$$
$$-f^2(J,K,S)A_{\mu\mu}-\frac{2}{3}e(J,K,S)\,f(J,K,S)A_{\mu\lambda}$$

$$E_{v,K=J-1,J;v,K'=J+1,J}=E_{v,K=J+1,J;v,K'=J-1,J}=$$
$$=2\,[J(J+1)]^{1/2}[2J+1]^{-1}[\lambda_{(v)}+(J^2+J+1)\rho_{(v)}+\tfrac{3}{2}A_{\mu\lambda}] \quad \text{mit}$$

K	e(J,K,1)	f(J,K,1)
J-1	-(J-1)/(2J+1)	J-1
J	1	-1
J+1	-(J+2)/(2J+1)	-J-2

und den Abkürzungen

$$E_o(v)=\frac{B_e}{\varepsilon}(v+\tfrac{1}{2})-\frac{\varepsilon^4}{B_e}b^2(30v^2+30v+11)-\frac{8}{9}\left[\frac{\varepsilon^2}{B_e}\lambda_1^2+\frac{\varepsilon^3}{B_e}\lambda_2^2(2v+1)\right]$$

$$B_{(v)}=B_e+(3\varepsilon B_e+12b\varepsilon^3)(2v+1)=B_e-\tfrac{1}{2}\alpha_e(2v+1)$$

$$D_{(v)}=4\varepsilon^2B_e+9\varepsilon^3B_e(2v+1)$$

$$\mu_{(v)}=\mu_e-6b\frac{\varepsilon^3}{B_e}\mu_1'(2v+1)$$

$$\mu_1=4\varepsilon^2\mu_1'$$

$$\lambda_{(v)}=\lambda_e+\frac{2\varepsilon^2}{3B_e}\lambda_1^2+(\varepsilon\lambda_2+\frac{2\varepsilon^3}{3B_e}\lambda_2^2-6b\frac{\varepsilon^3}{B_e}\lambda_1)(2v+1)$$

$$\rho_{(v)}=4\varepsilon^2\lambda_1-6\varepsilon^3\lambda_2(2v+1)$$

$$A_{\mu\mu}=(16\varepsilon^2B_e)^{-1}\mu_1^2$$

$A_{\mu\lambda}=(2B_e)^{-1}\mu_1\lambda_1$. In den numerischen Rechnungen haben wir $\varepsilon=B_{(o)}/\hbar\omega_{o1}$ mit $\hbar\omega_{o1}=\hbar\omega_e-\hbar\omega_e x_e$ gesetzt.

3.3 Die Hauptachsentransformation der Matrizen $\hat{H}^b_{eff}$

Die Transformation der Matrizen $\hat{H}^b_{eff}$ auf Hauptachsen zur Ermittlung der Eigenwerte geschieht mit der unitären Transformation $\hat{T}_J$:

$\hat{T}_J^{-1}\hat{H}^b_{eff}\hat{T}_J=\hat{E}$.

Dabei hat $\hat{T}_J$ die Form

$$\hat{T}_J=\begin{vmatrix} k_J & 0 & l_J \\ 0 & 1 & 0 \\ -l_J & 0 & k_J \end{vmatrix} \quad \text{mit } k_J=\left(\tfrac{1}{2}A^2-\tfrac{1}{2}(\alpha-\gamma)A\right)^{1/2}/A \text{ und}$$

$l_J=(1-k_J^2)^{1/2}$, wobei $A=\{(\alpha-\gamma)^2+4\delta^2\}^{1/2}$ und

$\alpha=E_{v,K=J-1,J;v,K'=J-1,J}$

$\gamma=E_{v,K=J+1,J;v,K'=J+1,J}$

$\delta=E_{v,K=J-1,J;v,K'=J+1,J}$.

Die Matrizen $\hat{T}_J$ vermitteln den Übergang von der Basis b nach der Basis, in der das feldfreie Problem diagonal ist; nennen wir diese Basis f.

Als Lösung des Eigenwertproblems erhält man

$$E_{K=J,J}=E_o(v)+J(J+1)\left\{B_{(v)}-J(J+1)D_{(v)}\right\}-\left\{\mu_{(v)}+J(J+1)\mu_1\right\}+$$

$$+\frac{2}{3}\left\{\lambda_{(v)}+J(J+1)\rho_{(v)}\right\}-A_{\mu\mu}+\frac{2}{3}A_{\mu\lambda} \quad \text{und}$$

$$E_{K=J\pm1,J}=E_o(v)+(J^2+J+1)B_{(v)}-(J^4+2J^3+7J^2+6J+2)D_{(v)}-\frac{3}{2}\mu_{(v)}-$$

$$-\frac{1}{2}(7J^2+7J+4)\mu_1-\frac{1}{3}\lambda_{(v)}-\frac{1}{3}(J^2+J+4)\rho_{(v)}-\frac{1}{2}(2J^2+2J+5)A_{\mu\mu}-A_{\mu\lambda}\pm$$

$$\pm\Big\{\Big[B_{(v)}(2J+1)-2(2J+1)(J^2+J+1)D_{(v)}-\frac{1}{2}(2J+1)\mu_{(v)}-$$

$$-\frac{1}{2}(2J+1)(J^2+J+4)\mu_1-(2J+1)^{-1}\lambda_{(v)}-\frac{1}{3}(7J^2+7J+4)(2J+1)^{-1}\rho_{(v)}-$$

$$-\frac{3}{2}(2J+1)A_{\mu\mu}-\frac{1}{3}(J^2+2J+5)(2J+1)^{-1}A_{\mu\lambda}\Big]^2+4J(J+1)(2J+1)^{-2}\Big[\lambda_{(v)}+$$

$$+(J^2+J+1)\rho_{(v)}+\frac{3}{2}A_{\mu\lambda}\Big]^2\Big\}^{1/2}.$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist wie angegeben zu wählen, außer für K=1,J=0. Bei diesen Werten der Quantenzahlen hat sie ein negatives Vorzeichen.

Beim Vorliegen hinreichend vieler genauer Meßwerte von Rotationsübergängen kann man die Konstanten $B_{(v)}$, $D_{(v)}$, $\mu_{(v)}$, μ_1, $\lambda_{(v)}$ $\rho_{(v)}$ und λ_1 aus den beiden angegebenen Gleichungen ermitteln.

3.4 Der Störoperator $\hat{H}_m$

Der Störoperator $\hat{H}_m$ hat die Form

$$\hat{H}_m = -g_s \mu_B H \hat{S}_Z - g_r \mu_B H \hat{K}_Z - g_l \mu_B H \sum_{g=x,y} \not{\sphericalangle}_{Z,g} \hat{S}_g .$$

Der erste Summand beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen dem äußeren Magnetfeld $\vec{H}(o,o,H)$ und der Resultanten aus den Elektronenspins. Der zweite Summand beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Magnetfeld und den magnetischen Momenten, die mit der Rotation des Kerngerüstes und der Elektronenhülle verbunden sind. Das gyromagnetische Verhältnis g_r setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen, dem des Kerngerüstes und dem der Elektronenhülle. Der dritte Summand beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Magnetfeld und der Bahnbewegung der Elektronen. In höherer Näherung erweist sich, daß in ihm ein Anteil enthalten ist, der von einem beigemischten $^1\Sigma$-Zustand herrührt (Kayama und Baird). Der Buchstabe Z bezeichnet die Achse eines raumfesten (Labor-) Systems, welches wir im Unterschied zu dem bisher verwendeten mit dem Molekül rotierenden System x,y,z einführen. Die Z-Achse weist in die Richtung des statischen Magnetfeldes. Die bisher erhaltenen Ergebnisse - die Energie im feldfreien Fall sowie die Transformationsmatrix $\hat{T}_J$ - gelten unabhängig vom Koordinatensystem.

3.5 Die Matrixelemente des Störoperators in der Basis b

Die Matrizen der Operatoren $\hat{K}_Z$ und $\hat{S}_Z$ lassen sich sofort in der Basis b angeben. Die nicht verschwindenden Matrixelemente lauten:

$$(vSKMJ|\hat{K}_Z|vSKMJ) = M[K(K+1)-S(S+1)+J(J+1)]\,[2J(J+1)]^{-1}$$

$$(vSKMJ|\hat{K}_Z|vSKMJ-1) = (vSKMJ-1|\hat{K}_Z|vSKMJ) =$$
$$= -(J^2-M^2)^{1/2}\{[J^2-(S-K)^2][(S+K+1)^2-J^2][4J^2(2J+1)(2J-1)]^{-1}\}^{1/2}$$

$$(vSKMJ|\hat{S}_Z|vSKMJ) = M[S(S+1)-K(K+1)+J(J+1)][2J(J+1)]^{-1}$$

$$(vSKMJ|\hat{S}_Z|vSKMJ-1) = (vSKMJ-1|\hat{S}_Z|vSKMJ) =$$
$$= (J^2-M^2)^{1/2}\{[J^2-(S-K)^2][(S+K+1)^2-J^2][4J^2(2J+1)(2J-1)]^{-1}\}^{1/2}.$$

Im dritten Summanden von $\hat{H}_m$ steht die Summe der ins Laborsystem transformierten Operatoren $\hat{S}_x$ und $\hat{S}_y$. Die Transformation geschieht mit dem Operator des Richtungskosinus zwischen den Richtungen Z und g: $\not{\sphericalangle}_{Zg}$. Dessen Matrixelemente in der Basis zu Hunds Fall a sind wie die der Operatoren $\hat{S}_x$ und $\hat{S}_y$ bekannt; damit sind auch die Matrixelemente des dritten Summanden von $\hat{H}_m$ in der Basis a bekannt. Sie lauten, wenn wir zur Abkürzung

einführen

$\hat{B}=\sum_{g=x,y} \hat{p}_{Z,g}\hat{S}_g$:

$(vJMS\Sigma|\hat{B}|vJ-1MS\Sigma+1)=$

$=+[2J(4J^2-1)^{1/2}]^{-1}\{(J-\Sigma)(J-\Sigma-1)(J^2-M^2)[S(S+1)-\Sigma(\Sigma+1)]\}^{1/2}$

$(vJMS\Sigma|\hat{B}|vJMS\Sigma+1)=$

$=M(2J(J+1))^{-1}\{[J(J+1)-\Sigma(\Sigma+1)][S(S+1)-\Sigma(\Sigma+1)]\}^{1/2}$

$(vJMS\Sigma|\hat{B}|vJ+1MS\Sigma+1)=-\{2(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{1/2}\}^{-1}\cdot$

$\cdot\{(J+\Sigma+1)(J+\Sigma+2)[(J+1)^2-M^2][S(S+1)-\Sigma(\Sigma+1)]\}^{1/2}$.

Die übrigen drei nicht verschwindenden Matrixelemente erhält man unter Benutzung der Gleichung
$(vJMS\Sigma|\hat{B}|vJ'MS\Sigma')=(vJ'MS\Sigma'|B|vJMS\Sigma)$.
Für SO im $^3\Sigma$-Grundzustand ist S=1 zu setzen. Daher kann Σ die Werte -1,0,+1 annehmen. Damit besteht die Stufenmatrix des Operators $\hat{B}$ in der Basis a wegen der Nichtdiagonalität in Σ aus 3x3-Matrizen $\hat{B}^a_{J,J'}$ von der Form $\hat{B}^a_{J,J-1}$, $\hat{B}^a_{J,J}$ und $\hat{B}^a_{J,J+1}$. Diese drei Typen von Matrizen werden mit der Matrix $\hat{S}_J$ von der Basis a zur Basis b transformiert nach der Gleichung $\hat{S}_J^{-1}\hat{B}^a_{J,J'}\hat{S}_{J'}=\hat{B}^b_{J,J'}$. Dabei ist

$$\hat{S}_J=\begin{vmatrix} a_J & -1/\sqrt{2} & c_J \\ \sqrt{2}\,c_J & 0 & -\sqrt{2}\,a_J \\ a_J & 1/\sqrt{2} & c_J \end{vmatrix}$$

mit $a_J=1/2[(J+1)/(J+1/2)]^{1/2}$ und $c_J=1/2[J/(J+1/2)]^{1/2}$.
Damit erhält man sämtliche Matrixelemente von $\hat{H}_m$ in der Basis b.

3.6 Die Matrixelemente des Störoperators in der Basis f

Verallgemeinert man die vorn angegebene Transformation $\hat{T}_J$ wegen des Auftretens von Gliedern, die in J nicht diagonal sind, dann läßt sich mittels $\hat{T}_J$ unter Beachtung der Vertauschbarkeit von $\hat{H}_m$ und $\hat{H}_{vibr}$ die Matrix von $\hat{H}_m$ von der Basis b nach der Basis f transformieren. Man erhält für die nicht verschwindenden Matrixelemente von $\hat{H}_m$ in der Basis f, wenn man noch definiert $g=g_s-g_r$, $g_R=g_r/g$, $g_L=g_l/g$ und unter k_K den Wert $k_{J=K}$ versteht und die Quantenzahlen links des Gleichheitszeichens nur zur Numerierung der Matrixelemente hinschreibt:

$((vSKMJ=K-1|\hat{H}^f_m|vSKMJ'=K-1))=-g\mu_B HM\{l^2_{K-1}(K-1)^{-1}-k^2_{K-1}K^{-1}+g_R-$

$-g_L 2(2K-1)^{-1}[k^2_{K-1}-l^2_{K-1}+k_{K-1}l_{K-1}(K(K-1))^{-1/2}]\}$

$$((vSKMJ=K\,|\hat{H}^f_m|\,vSKMJ'=K)) = -g\mu_B HM\{[K(K+1)]^{-1}+g_R\}$$

$$((vSKMJ=K+1\,|\hat{H}^f_m|\,vSKMJ'=K+1)) = -g\mu_B HM\{k^2_{K+1}(K+1)^{-1}-l^2_{K+1}(K+2)^{-1}+g_R+$$

$$+g_L 2(2K+3)^{-1}[k^2_{K+1}-l^2_{K+1}+k_{K+1}l_{K+1}((K+1)(K+2))^{-1/2}]\}$$

$$((vSKMJ=K+1\,|\hat{H}^f_m|\,vSK'=K+2,MJ'=K+1)) = -g\mu_B HM\{k_{K+1}l_{K+1}(2K+3)[(K+2)\cdot$$

$$\cdot(K+1)]^{-1}+g_L(2K+3)^{-1}[4k_{K+1}l_{K+1}-(k^2_{K+1}-l^2_{K+1})((K+2)(K+1))^{-1/2}]\}$$

$$((vSKMJ=K-1\,|\hat{H}^f_m|\,vSKMJ'=K)) = -g\mu_B H(K^2-M^2)^{1/2}[(K+1)(2K+1)^{-1}]^{1/2}\cdot$$

$$\cdot\{k_{K-1}/K-g_L(2K-1)^{-1}[l_{K-1}((K-1)/K)^{1/2}-k_{K-1}]\}$$

$$((vSKMJ=K\,|\hat{H}^f_m|\,vSKMJ'=K+1)) = -g\mu_B H[(K+1)^2-M^2]^{1/2}[K(2K+1)^{-1}]^{1/2}\cdot$$

$$\cdot\{k_{K+1}(K+1)^{-1}+g_L(2K+3)^{-1}[k_{K+1}+l_{K+1}((K+2)(K+1)^{-1})^{1/2}]\}$$

$$((vSKMJ=K\,|\hat{H}^f_m|\,vSK'=K+2,MJ'=K+1)) = -g\mu_B H[(K+1)^2-M^2]^{1/2}[K/(2K+1)]^{1/2}\cdot$$

$$\cdot\{l_{K+1}(K+1)^{-1}-g_L(2K+3)^{-1}[k_{K+1}((K+2)(K+1)^{-1})^{1/2}-l_{K+1}]\}$$

$$((vSKMJ=K+1\,|\hat{H}^f_m|\,vSK'=K+2,MJ'=K+2)) = -g\mu_B H[(K+2)^2-M^2]^{1/2}\cdot$$

$$\cdot[(K+3)(2K+5)^{-1}]^{1/2}\{-l_{K+1}(K+2)^{-1}-g_L(2K+3)^{-1}\cdot$$

$$\cdot[k_{K+1}((K+1)(K+2)^{-1})^{1/2}+l_{K+1}]\}$$

sowie weitere fünf Elemente unterhalb der Diagonalen, deren Werte gleich denen der entsprechenden Elemente oberhalb der Diagonalen sind.

Damit können wir die Matrix des Operators $\hat{H}$ in der Basis f hinschreiben. Diese Matrix zerfällt in ein Produkt aus zwei Matrizen, von denen die eine zu geraden K und die andere zu ungeraden K gehört. Die Matrix für gerade K hat, wenn wir die Zeilen und Spalten weglassen, in denen nur das Diagonalelement 1 steht, die Form:

K	J \ K'	0	2		4			6			. . .
	J'	1	1	2	3	3	4	5	5	6	7	
0	1	x	x	x								
	1	x	x	x								
2	2	x	x	x	x	x						
	3			x	x	x	x					
	3			x	x	x	x					
4	4				x	x	x	x	x			
	5						x	x	x	x		
	5						x	x	x	x		
6	6							x	x	x	x	
	7									x	x	
	.											
	.											

An die Stelle der x sind die nicht verschwindenden Matrixelemente von $\hat{H}$ in der Basis f zu setzen. Die Berücksichtigung der Aufspaltung nach unterschiedlichen Werten der magnetischen Quantenzahl M bewirkt, daß jede der angedeuteten Zeilen und Spalten (2J+1)-fach hingeschrieben werden muß.
Sowohl die Matrix für gerade K als auch die für ungerade K zerfällt weiter in ein Produkt von Matrizen zu fester Quantenzahl M, deren nicht verschwindende Matrixelemente bis auf Diagonalelemente 1 mit denen der ursprünglichen Matrix identisch sind. Das Diagonalisieren der so erhaltenen Matrizen haben wir nach Einsetzen der Zahlenwerte mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage (Siemens 2002) vorgenommen, wobei je nach der angestrebten Genauigkeit ein mehr oder weniger großer Teil jeder Matrix berücksichtigt wurde. Die Endresultate wurden aus 6x6- bis 9x9-Matrizen gewonnen.

4. Meßergebnisse und Auswertung

4.1 Das Spektrum von $S^{32}O^{16}$

Zur Ermittlung der Parameter $B_{(o)}$, $\lambda_{(o)}$, $\mu_{(o)}$, $\rho_{(o)}$ und $D_{(o)}$ benutzen wir die Meßwerte von Winnewisser et al. sowie die Meßwerte von Amano et al., die Rotationsübergänge bei Abwesenheit eines Magnetfeldes gemessen haben. Aus der Übersicht über das Termschema, Bild 2, erkennt man, daß unterhalb einer Übergangsfrequenz von 200 GHz 16 Übergänge liegen, die die Auswahlregeln $\Delta K=\pm 1$, $\Delta J=0,\pm 1$ erfüllen. Von diesen Übergängen sind 11 gemessen worden; die Meßwerte stehen in der Tabelle 1. Wir haben durch unabhängige Variation vier Parameter an die Meßwerte angepaßt und $D_{(o)}$ aus der Gleichung

$$D_{(o)}=(4+9\varepsilon)\varepsilon^2 B_e=(4+9\varepsilon)\varepsilon^2(1/2\alpha_e+B_{(o)})$$

berechnet. Der Wert von ε ergibt sich aus $B_{(o)}$ und $\hbar\omega_{01}$ (siehe Tabelle 2) unter Verwendung von $c = 2{,}997925\cdot 10^{10}$ cm/sec.
Die Rechenprogramme für sämtliche Rechnungen haben wir selbst in Algol erstellt.
Die erhaltenen Werte der Parameter geben wir in der Tabelle 2 an. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Formeln mit diesen Parametern die Meßwerte innerhalb ihrer Fehlergrenzen wiedergeben. Deshalb hätte es keinen Sinn, die Konstanten μ_1 und λ_1 zur Anpassung hinzuzunehmen; ihr Einfluß auf die berechneten Werte ist am geringsten und daher ist auch die Genauigkeit am geringsten, mit der man sie durch direkte Anpassung aus den Meßwerten gewinnen kann.
Unseren in der Tabelle 2 angegebenen Fehlern der Parameter liegen

Tabelle 1. Die Übergangsfrequenzen aus mikrowellenspektroskopischen Messungen an $S^{32}O^{16}$

Nr.		unterer Term J K	oberer Term J K	ν_g MHz	$\Delta\nu_g$ MHz	c $\nu_g - \nu_b$ MHz	$\nu_g - \nu_b$ MHz
1	b	2 1	3 2	99 299,85	0,5	0,03	-0,05
2	b	1 1	2 2	86 093,94	0,5	-0,13	-0,05
3	b	3 2	4 3	138 178,60	0,5	0,07	0,02
4	b	1 2	2 3	109 252,22	0,5	-0,02	0,07
5	b	3 3	4 4	172 181,46	0,5	-0,13	0,04
6	b	2 3	3 4	158 971,80	0,5	-0,06	-0,05
7	a	1 1	1 2	13 043,70	0,1	-0,05	-0,03
8	a	0 1	1 0	30 001,58	0,1	0,04	-0,05
9	a	2 2	2 3	36 201,62	0,2	-0,26	-0,26
10	a	1 0	2 1	62 931,80	0,2	0,16	0,05
11	a	3 3	3 4	66 034,94	0,2	0,26	0,15
				$(\nu_g - \nu_b)^2$ MHz^2		0,21	0,11

a: Meßwerte von Amano et al., b: Meßwerte von Winnewisser et al., c: nach Amano et al. ν_g: gemessene Übergangsfrequenz, $\Delta\nu_g$: Meßfehler, ν_b: berechnete Übergangsfrequenz.

zwei Anpassungen zu Grunde, bei denen die Meßwerte bis an den Rand ihrer Fehlergrenzen zufällig nach oben oder unten verändert wurden; aus den Ergebnissen dieser Anpassungen erkennt man den Einfluß der Meßfehler auf die Werte der Parameter. In der Tabelle 2 haben wir zum Vergleich andere aus der Literatur bekannte Werte der Parameter angegeben. In der Zeile für μ_1 steht kein Wert; die Größenordnung von μ_1 dürfte jedoch etwa bei 10^{-2} MHz liegen, denn läßt man μ_1 und λ_1 zur unabhängigen Anpassung an die Meßwerte zu, dann ergibt sich für μ_1 ein negativer Wert dieser Größenordnung.

Berechnet man mit unseren in Tabelle 2 angegebenen Parametern die Werte der Terme bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes, so erhält man die Tabelle drei. Aus ihr kann man entnehmen, daß außer den von Winnewisser et al. und Amano et al. gemessenen Übergängen noch drei weitere unterhalb des höchsten vermessenen Überganges liegen: J=4,K=4 → J=4,K=5 bei 100,02947 GHz
J=2,K=2 → J=3,K=3 bei 129,13894 GHz und
J=5,K=5 → J=5,K=6 bei 136,63467 GHz.

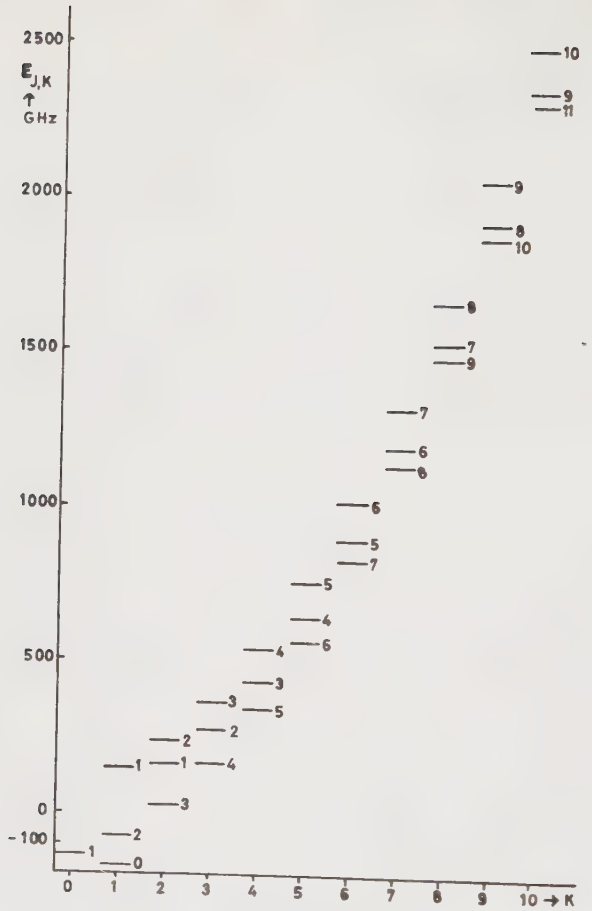

Bild 2. Die Lage der Terme von $S^{32}O^{16}$ bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes.
Der Parameter in der Darstellung ist die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J.

Die Matrixelemente k_J und l_J der Transformationsmatrix der Transformation von der Basis b zur Basis f findet man in Tabelle vier. Ihr Vergleich mit den entsprechenden Matrixelementen von O_2 zeigt, daß SO erwartungsgemäß weniger gut als O_2 durch einen reinen Kopplungsfall b beschrieben werden könnte.
Wir haben im Magnetfeld bei zwei Übergangsfrequenzen - etwa 9200 MHz und etwa 32300 MHz - elektrische Dipolübergänge gemessen. Die verwendeten Gasdrucke lagen zwischen 0,5 und 1,5

Tabelle 2. Molekülkonstanten von $S^{32}O^{16}$ nach verschiedenen Autoren

		a UV	b MW,h	c MW	d ESR,b	e ESR	f MW,c	g ESR,c,f
α_e	10^2MHz	1,685	1,68				1,7196 3	1,7196 f
$B_{(o)}$	10^4MHz	2,15062	2,15224 3	2,152375 2	2,15230	2,15224 b	2,152357 1	2,152357 2
$\lambda_{(o)}$	10^5MHz		1,581644 3	1,582094 3	1,58255	1,58189 b	1,58256 2	1,582589 6
$\mu_{(o)}$	10^2MHz		-1,568 4	-1,6452 5	-1,688	-1,56 b	-1,685 15	-1,688 2
μ_1	10^{-2}MHz							
$D_{(o)}$	10^{-2}MHz	3,396		3,34				3,421 9
$\rho_{(o)}$	10^{-1}MHz							3,1 6
λ_1	10^5MHz						2,1 5	
g_s					-2,00197	-2,0023		-2,00201 2
g_l					-0,00371	-0,0040 4		-0,00352 2
g_r					-0,00019	-0,00020 6		-0,00012 2
$\hbar\omega_{01}$	cm^{-1}	1142,07						

a: Norrish und Oldershaw, b: Powell und Lide, c: Winnewisser et al., d: Daniels und Dorain, e: Carrington und Levy, f:Amano et al., g: diese Arbeit.
In der zweiten Zeile der Tabelle bedeuten UV: Ultraviolettspektroskopie, MW: Mikrowellenspektroskopie, ESR:Elektronenspinresonanz; dahinter stehende kleine Buchstaben geben an, daß bei der Ermittlung der Konstanten Meßwerte anderer Autoren benutzt wurden. Die unter den Werten der Konstanten stehenden Zahlen geben den Fehler in der darüber stehenden Stelle an; Buchstaben geben an, daß der darüber stehende Wert von einem anderen Autor übernommen wurde.

Torr. Die vom Klystron abgegebene Leistung haben wir zur Vermeidung von Sättigung gedämpft. Sie betrug am T-Glied der Mikrowellenbrücke im X-Band etwa 1,5 mW, im Q-Band etwa 10 mW. Die Linienbreiten betrugen umgerechnet auf die Übergangsfrequenzen zwischen 0,7 und 6,5 MHz.

Tabelle 3. Termwerte $E_{J,K}$ von $S^{32}O^{16}$ bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes

K	$E_{J=K-1,K}$ 10^5 MHz	$E_{J=K,K}$ 10^5 MHz	$E_{J=K+1,K}$ 10^5 MHz
0			-1,376264679
1	-1,676281055	1,487221504	-0,746947148
2	1,617658775	2,348161446	0,246051858
3	2,710180274	3,639550834	1,627837633
4	4,299898766	5,361365040	3,413889621
5	6,361659693	7,513571225	5,613380918
6	8,879917937	10,09612833	8,23181428
7	11,84541830	13,10898711	11,27258782
8	15,25255952	16,55209010	14,73786634
9	19,09782852	20,42537161	18,62906704
10	23,37892920	24,72875776	22,94713726

Einen Überblick über das Spektrum im Magnetfeld gibt das Bild 3.

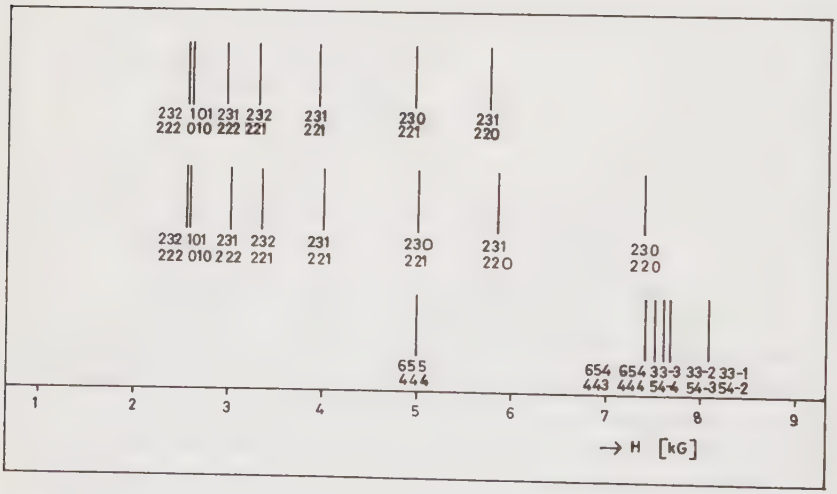

Bild 3.

In der ersten Zeile von Bild 3 sind die im Q-Band gemessenen Übergänge schematisch dargestellt; die Zahlentripel bedeuten die Quantenzahlen des oberen bzw. unteren Terms in der Reihenfolge J,K,M. In der zweiten und dritten Zeile sind die für eine Frequenz von 32270 MHz vorausberechneten Übergänge eingezeichnet, und zwar in der zweiten Zeile solche, die die Auswahlre-

gel $\Delta J=0,\pm1$ befolgen und in der dritten Zeile die Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta J=\pm2$. Für die Rechnung benutzen wir ein Interpolationsverfahren. Als dessen Grundlage dienen berechnete Werte der Terme im Magnetfeld, wie sie am Beispiel der Niveaus J=2,K=2 und J=2,K=3 in Bild 4 dargestellt worden sind. Jedes dieser Niveaus spaltet im Magnetfeld in 2J+1 Terme auf, die zu verschiedenen Werten der magnetischen Quantenzahl M gehören.

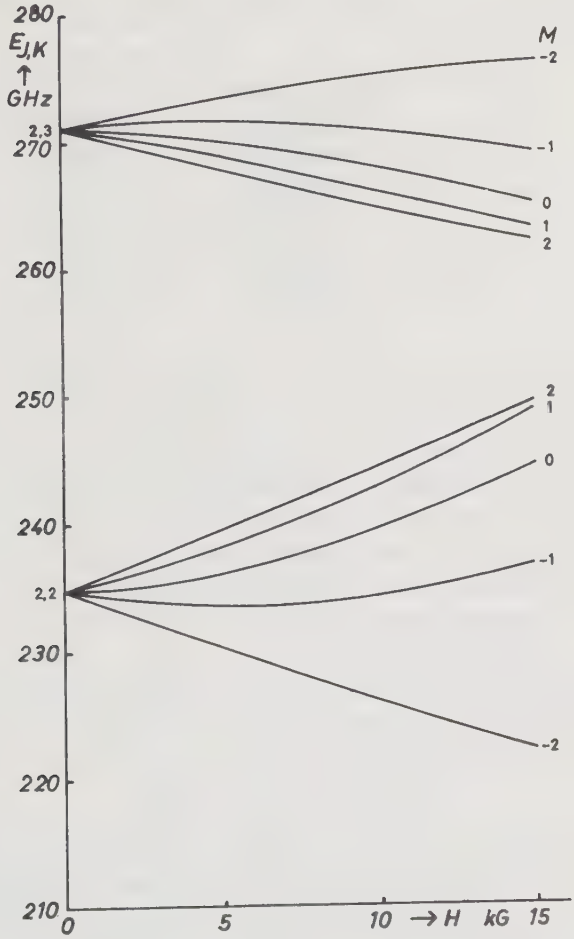

Bild 4.

Unter Beachtung der Auswahlregeln können wir zwischen den Termen Übergänge induzieren, sofern ihr Abstand gleich der eingestrahlten Frequenz ist. Beobachten konnten wir im Q-Band sechs Übergänge zwischen den Niveaus J=2,K=2 und J=2,K=3 sowie einen Übergang von J=0,K=1 nach J=1,K=0. Dieser letzte Übergang ist des-

halb besonders interessant, weil Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta J=\pm 1$ an SO noch nicht mit der Methode der Elektronenresonanz beobachtet worden sind. Nicht gefunden wegen zu geringer Intensität haben wir den Übergang von J=2,K=2,M=0 nach J=2,K=3,M=0 sowie die Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta J=\pm 2$. Aus dem gleichen Grund haben wir im X-Band den Übergang von J=1,K=1,M=0 nach J=1,K=2,M=0 nicht beobachten können.

Tabelle 4. Die Matrixelemente der Transformationsmatrix $\hat{T}_J$

J	k_J	l_J
0	1,0000000000	0
1	0,7350605458	0,6780014708
2	0,8490868842	0,5282532187
3	0,9040618620	0,4274016254
4	0,9346851920	0,3554765702
5	0,9531410560	0,3025262432
6	0,9649569397	0,2624082784
7	0,9729053491	0,2312037672
8	0,9784757983	0,2063616055
9	0,9825154475	0,1861810826
10	0,9855303619	0,1694989856

Unsere Meßwerte haben wir in der Tabelle 5 angegeben. Die dort aufgeführten Protonenresonanzfrequenzen ν_p, die den Magnetfeldern am Nulldurchgang der differenzierten Linien proportional sind, sind Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen, die unter Verwendung der berechneten $d\nu_b/d\nu_p$ für eine mittlere Übergangsfrequenz ν_g gebildet wurden. Die Signalstärken I der gemessenen Linien sind im X-Band und im Q-Band jeweils auf die Intensität der Linie bezogen, bei der I=1,00 gesetzt wurde.

Tabelle 5. Die Meßwerte zu $S^{32}O^{16}$

unterer Term J K M	oberer Term J K M	ν_g MHz	ν_p MHz	$d\nu_b/d\nu_p$ 10^2	I	$\nu_g-\nu_b$ MHz
1 1 1	1 2 0	9245,83	$10,8298_1$	-3,717	1,00	0,03
1 1 1	1 2 1	9209,40	$17,7900_1$	-2,239		-0,03
1 1 0	1 2-1	9107,50	$23,6964_3$	-2,087	0,85	-0,07
2 2 2	2 3 2	32266,30	$10,9637_4$	-3,644	1,00	-0,02
0 1 0	1 0 1	32265,80	$11,1516_5$	2,012	0,96	0,04
2 2 2	2 3 1	32340,10	$12,6670_5$	-3,224	0,49	-0,05
2 2 1	2 3 2	32305,90	$14,1033_3$	-3,074	0,54	-0,15
2 2 1	2 3 1	32315,59	$16,8251_8$	-2,823	0,49	0,19
2 2 1	2 3 0	32270,90	$21,1399_7$	-2,585	0,51	0,04
2 2 0	2 3 1	32267,20	$24,5107_8$	-2,474	0,48	0,03

Wir haben die drei g-Faktoren g_s, g_l und g_r an unsere zehn Meßwerte angepaßt. Die Protonenresonanzfrequenzen haben wir nach $\nu_p C^{-1} = H\mu_B\hbar^{-1}$ mit $C = 3{,}0419873 \cdot 10^{-3}$ (Klein et al.) in den benötigten Ausdruck $H\mu_B\hbar^{-1}$ umgerechnet. Der Faktor $\hbar^{-1}$ taucht in den vorn angegebenen Matrixelementen von $\hat{H}_m$ in der Basis f nicht auf; er rührt daher, daß wir die Einheit Hertz für die Matrixelemente wählen.

Die erhaltenen Werte für die g-Faktoren stehen in der Tabelle 2. Ihre Fehlergrenzen haben wir nach dem gleichen Verfahren wie bei den Parametern $B_{(o)}$, $\lambda_{(o)}$, $\mu_{(o)}$ und $\rho_{(o)}$ aus den Meßfehlern ermittelt. Der Vergleich unserer Werte für die g-Faktoren mit den ebenfalls in der Tabelle 2 angegebenen aus der Literatur bekannten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung mit denen von Daniels und Dorain, die nur Messungen im X-Band ausgewertet haben. Die g-Faktoren von Carrington et al. sind deshalb schlecht mit den anderen vergleichbar, weil Carrington et al. keine Abweichung zwischen g_s und dem g-Faktor des freien Elektrons zugelassen haben.

Wir haben mit unseren angepaßten g-Faktoren die Übergangsfrequenzen ν_b für Magnetfelder berechnet, die den gemessenen Protonenresonanzfrequenzen entsprechen. Die Abweichungen zwischen den berechneten Übergangsfrequenzen und den gemessenen sind in der Tabelle 5 unter $\nu_g - \nu_b$ angegeben. Sie sind mit zwei Ausnahmen kleiner als der Meßfehler.

Bei den numerischen Rechnungen haben wir anstelle unserer in der Tabelle 2 angegebenen abgerundeten Werte diejenigen benutzt, die sich direkt aus den Anpassungen ergeben:
$B_{(o)} = 2{,}152356859 \cdot 10^4$ MHz, $\lambda_{(o)} = 1{,}582589163 \cdot 10^5$ MHz,
$\mu_{(o)} = 1{,}687984657 \cdot 10^2$ MHz, $D_{(o)} = 3{,}420748725 \cdot 10^{-2}$ MHz,
$\rho_{(o)} = 0{,}305431252$ MHz und $g = -2{,}00188625$, $g_R = 6{,}19 \cdot 10^{-5}$,
$g_L = 1{,}75625 \cdot 10^{-3}$ MHz; es wurde $\mu_1 = \lambda_1 = 0$ gesetzt.

4.2 Das Spektrum von $S^{34}O^{16}$

Eine Übersicht über das Elektronenresonanzspektrum von $S^{34}O^{16}$ im Elektronen- und Schwingungsgrundzustand gibt das Bild 5. In der oberen Bildhälfte sind die Positionen der Absorptionslinien im Magnetfeld für Übergangsfrequenzen im X-Band eingetragen, und zwar die nach einem Interpolationsverfahren für die Übergangsfrequenz 9170 MHz berechneten Linien unterhalb der Zahlentripel J,K,M, die die beteiligten Terme charakterisieren, und die i.a. bei etwas anderen Übergangsfrequenzen ge-

messenen Linien oberhalb dieser Zahlentripel. Die untere Bildhälfte gilt analog für das Q-Band; hier wurde die Rechnung für die Übergangsfrequenz 32335 MHz durchgeführt. Das Interpolationsverfahren liefert sämtliche Übergänge, die bei den beiden gewählten Übergangsfrequenzen unterhalb von 9 kG liegen und die Auswahlregeln $\Delta K=\pm 1$, $\Delta J=0,\pm 1$ und $\Delta M=0,\pm 1$ befolgen.

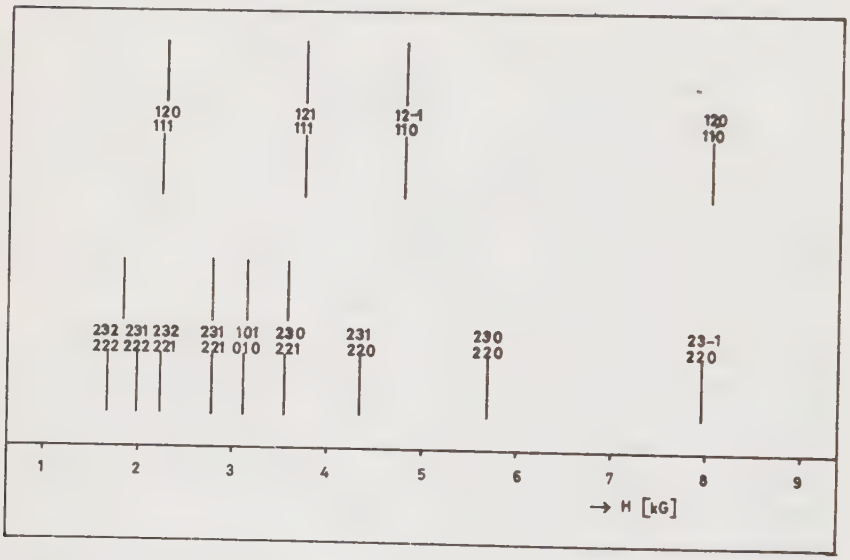

Bild 5.

Man erkennt aus dem Bild 5, daß wir sechs Übergänge nicht beobachtet haben. Der Grund dafür liegt in der geringen Intensität der Linien. Unsere Meßwerte haben wir in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Die Meßwerte zu $S^{34}O^{16}$

unterer Term J K M	oberer Term J K M	ν_g MHz	ν_p MHz	$d\nu_b/d\nu_p$ 10^2	$\nu_g-\nu_b$ MHz
1 1 1	1 2 0	9114,51	$9,779_1$	-3,675	-0,67
1 1 1	1 2 1	9173,20	$15,931_8$	-2,181	0,01
1 1 0	1 2-1	9171,50	$20,425_4$	-2,005	0,39
2 2 2	2 3 2	32089,00	$7,870_4$	-3,556	0,26
2 2 1	2 3 1	32335,00	$11,856_1$	-2,501	0,13
0 1 0	1 0 1	32334,00	$13,381_5$	1,959	-0,19
2 2 1	2 3 0	32336,50	$15,244_0$	-2,191	-0,26

Bei der Auswertung der Meßwerte haben wir für die Konstanten $B_{(o)}$, $\lambda_{(o)}$, $\mu_{(o)}$ und $\rho_{(o)}$ die Werte benutzt, die sich aus ihrer Anpassung an die Meßwerte von Amano et al. - Tabelle 7 - ergeben.

Tabelle 7. Die Übergangsfrequenzen aus mikrowellenspektroskopischen Messungen an $S^{34}O^{16}$ (nach Amano et al.)

unterer Term J K	oberer Term J K	ν_g MHz	$\Delta\nu_g$ MHz	$\nu_g-\nu_b$ MHz
1 1	1 2	12524,30	0,2	-0,37
0 1	1 0	29678,80	0,2	-0,28
2 2	2 3	34857,16	0,2	-0,04
1 0	2 1	62074,30	0,2	0,13
3 3	3 4	63750,17	0,2	0,09

Es ist $\nu_g-\nu_b$ die Differenz zwischen der gemessenen und der von uns berechneten Übergangsfrequenz. $\Delta\nu_g$ ist der Meßfehler.

$D_{(o)}$ haben wir wie bei $S^{32}O^{16}$ beschrieben aus $B_{(o)}$, α_e und ε berechnet. Für die Konstanten α_e und $\hbar\omega_{01}$ haben wir die Werte benutzt, die sich unter Verwendung des Verhältnisses der reduzierten Massen aus den entsprechenden Werten für $S^{32}O^{16}$ berechnen lassen:
$\rho^2=M/M'$, $\alpha_e'=\rho^3\alpha_e$, $\hbar\omega_{01}'=\rho\hbar\omega_{01}$;
gestrichene Größen beziehen sich auf das schwerere, ungestrichene auf das leichtere Isotop. Nach Mattauch et al. ist $\rho^2=0,98040766$.

Tabelle 8. Molekülparameter von $S^{34}O^{16}$

$B_{(o)}$	10^4 MHz	2,11024	± 3
$\lambda_{(o)}$	10^5 MHz	1,58251	± 8
$\mu_{(o)}$	10^2 MHz	-1,651	± 3
$D_{(o)}$	10^{-2}MHz	3,288	± 9
$\rho_{(o)}$	10^{-1}MHz	1	± 2
g_s		-2,00216	±15
g_l		-0,0031	± 4
g_r		-0,00006	± 5

Der Fehler ist in Einheiten der letzten Stelle angegeben worden.

Mit den angepaßten Konstanten (Tabelle 8) geben unsere Gleichungen den größeren Teil der Meßwerte von Amano et al.

innerhalb ihrer Fehlergrenzen wieder. Wir haben sodann die drei g-Faktoren g_s, g_l und g_r durch Anpassung an unsere Meßwerte ermittelt. Sie sind in der Tabelle 8 angegeben worden. Bisher waren nur g-Faktoren bekannt, die aus den Werten für $S^{32}O^{16}$ über das Verhältnis der reduzierten Massen berechnet worden waren und zahlenmäßig mit den g-Faktoren übereinstimmen, die von den betreffenden Autoren für $S^{32}O^{16}$ angegeben wurden (Daniels und Dorain, Carrington et al.). Unsere g-Faktoren von $S^{34}O^{16}$ stimmen mit denen von $S^{32}O^{16}$ innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein.

4.3 Die Fehler der Meßwerte

Wir haben jeden Übergang mehrmals gemessen und aus den Einzelmessungen über das berechnete dv_b/dv_p Mittelwerte für eine feste Übergangsfrequenz gebildet. Dadurch steckt der gesamte zufällige Meßfehler im Wert für die Protonenresonanzfrequenz. Er beträgt $2 \cdot 10^{-5}$ für $S^{32}O^{16}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ für $S^{34}O^{16}$. Bezieht man den Fehler auf die Übergangsfrequenz, so beträgt er absolut 0,1 MHz bzw. 0,4 MHz.

Die Inhomogenität des Magnetfeldes über die Probe beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5}$. Wir haben die Probenform der Kernresonanzsonde, mit der das Magnetfeld am Ort des Resonators (Q-Band) bzw. im Resonator (X-Band) gemessen wurde, der Form der Gasprobe angepaßt und nehmen daher an, daß durch unterschiedliche Feldmittelung kein Fehler entsteht, der neben dem zufälligen Fehler zu berücksichtigen wäre. Die Materialien der Resonatoren sind auf magnetische Reinheit geprüft worden; es wurden geeignete Messing- und Kupfersorten benutzt.

Die Frequenzmesser wurden mit der 10MHz-Normalfrequenz des Senders MSF Rugby verglichen und geeicht.

Wegen der ständigen Änderung der Resonanzfrequenzen der Resonatoren durch Niederschläge von Produkten der chemischen Reaktionen mußten die Übergangsfrequenzen ähnlich wie die Magnetfelder mehrmals beim Schreiben einer Linie gemessen und auf den Nulldurchgang der differenzierten Linie interpoliert werden. Die genaue Bestimmung der Übergangsfrequenz ist insofern wichtig, als bereits ein relativer Fehler von z.B. $1 \cdot 10^{-6}$ umgerechnet auf einen relativen Fehler der Protonenresonanzfrequenz im Q-Band etwa $8 \cdot 10^{-6}$, im X-Band $2 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

5. Schluß

Wenn man weitere zweiatomige VI-VI-Verbindungen im Elektronengrundzustand untersuchen will, wird man Überlegungen zur Herstellung des Moleküls in einer Konzentration, die für Elektronenresonanzexperimente ausreicht, und zur Lage der Übergänge im Magnetfeld bei vorgegebener Übergangsfrequenz anstellen. Das Problem der Herstellung der auf O_2 folgenden Moleküle aus zwei gleichen Atomen, S_2, Se_2, Te_2 und Po_2, ist noch ungelöst; leichter ist die Erzeugung der Moleküle aus verschiedenen Atomen, bei denen man chemische Reaktionen ähnlich wie bei SO zur Herstellung ausnutzen kann.

Magnetische Dipolübergänge kann man bei allen VI-VI-Verbindungen unterhalb von 15 kG im S- oder X-Band erwarten. Sie konnten bisher nur an O_2 beobachtet werden, weil die Konzentration, mit der sich die übrigen Moleküle in der Gasphase herstellen lassen, zu gering ist. Elektrische Dipolübergänge sind bei den zweiatomigen Molekülen möglich, deren Atome unterschiedliche Ordnungszahlen besitzen. Betrachtet man Übergänge, die die Auswahlregeln $\Delta K=\pm 1$, $\Delta J=0,\pm 1$ und $\Delta M=0,\pm 1$ befolgen, so sind bei einer Übergangsfrequenz von 9100 MHz bei SO und bei SeO je fünf unterhalb von 15 kG möglich, sofern man sich auf Terme mit einer Rotationsquantenzahl $K\leq 5$ beschränkt. Die Hauptmenge der Übergänge für SeO und TeO ist im S-Band zu erwarten wegen der geringen Aufspaltung der Terme im Magnetfeld und der kleinen Energiedifferenz zwischen den Termen K, J=K und K'=K+1, J'=K bei Abwesenheit eines Magnetfeldes. Diese Energiedifferenz beträgt für SeO für K=1 −0,3 GHz und für K=9 13,7 GHz; für TeO sind die entsprechenden Werte +0,0 GHz und 0,4 GHz. Bei SeO sind daher bei einer Übergangsfrequenz von 4000 MHz unter Berücksichtigung der oben angegebenen Auswahlregeln schon 17 Übergänge unterhalb von 15 kG zwischen den Termen mit $K\leq 5$ möglich.

Anhang

Unter Benutzung der Konstanten $B_{(o)}=1,3904\cdot10^4$ MHz, $\lambda_{(o)}=2,596\cdot10^6$ MHz, $\mu_{(o)}=-3\cdot10^2$ MHz und $\hbar\omega_{01}=910,17$ cm^{-1} für $Se^{80}O$ (Barrow und Deutsch) erhält man im feldfreien Fall die Termwerte der Tabelle 9.

Tabelle 9. Termwerte von $Se^{80}O$

K	$E_{J,K}$		
	J=K-1 10^6 MHz	J=K 10^6 MHz	J=K+1 10^6 MHz
0			-3,40542
1	-3,43293	1,75877	-3,35042
2	1,75908	1,81439	-3,26791
3	1,81531	1,89781	-3,15790
4	1,89965	2,00905	-3,02039
5	2,01210	2,14809	-2,85538
6	2,15267	2,31493	-2,66285
7	2,32135	2,50959	-2,44283
8	2,51814	2,73205	-2,19530
9	2,74305	2,98233	-1,92026
10	2,99606	3,26041	-1,61771

Beschränkt man sich auf Terme mit einer Rotationsquantenzahl $K \leq 5$, dann liefert eine Überschlagsrechnung mit den g-Faktoren von $S^{32}O^{16}$ für die Übergangsfrequenzen 9100 MHz und 4000 MHz die in der Tabelle 10 bzw. in der Tabelle 11 angegebenen Elektronenresonanzübergänge von $Se^{80}O$, soweit sie die Auswahlregeln $\Delta K=\pm1$, $\Delta J=0,\pm1$ und $\Delta M=0,\pm1$ befolgen. Diese Tabellen unterstützen das Auffinden von Elektronenresonanzübergängen von $Se^{80}O$ und das Zuordnen von Quantenzahlen zu beobachteten Übergängen.

Tabelle 10. Berechnete Elektronenresonanzübergänge von $Se^{80}O$, Übergangsfrequenz 9100 MHz

unterer Term J K M	oberer Term J K M	ν_p MHz	$d\nu_b/d\nu_p$	H kG
1 1 0	1 2 1	27,0	326	6,34
1 2 0	1 1 1	27,8	342	6,53
1 1-1	1 2 0	28,2	297	6,62
1 2-1	1 1 0	30,3	301	7,12
2 2-2	2 3-1	58,1	154	13,64

Tabelle 11. Berechnete Elektronenresonanzübergänge von $Se^{80}O$, Übergangsfrequenz 4000 MHz

unterer Term J K M	oberer Term J K M	ν_p MHz	$d\nu_b/d\nu_p$	H kG
1 1 0	1 2 1	11,4	327	2,67
1 1-1	1 2 0	11,5	311	2,69
1 2 0	1 1 1	12,9	340	3,02
1 2-1	1 1 0	13,6	310	3,19
4 4-4	4 5-3	18	51	4,2
4 4-3	4 5-2	20	46	4,8
2 2-2	2 3-1	23,7	142	5,57
4 4-2	4 5-1	27	31	6,3
2 2-1	2 3 0	27	117	6,4
3 3-3	3 4-2	28	82	6,6
2 2 0	2 3 1	33	90	7,9
3 3-2	3 4-1	35	60	8,2
2 3-1	2 2 0	39,1	148	9,18
2 3-2	2 2-1	39,6	145	9,31
4 4-1	4 5 0	42	14	9,9
2 3 0	2 2 1	42,4	125	9,95
3 3-1	3 4 0	47	38	11,0

Literaturverzeichnis

M.Tinkham, M.W.P.Strandberg, Phys. Rev. 97,937(1955).
M.Tinkham, M.W.P.Strandberg, Phys. Rev. 97,951(1955).
K.D.Bowers, R.A.Kamper, C.D.Lustig, Proc. Roy. Soc. London 251,565(1959).
R.Tischer, Z. Naturforschg. 22a,1711(1967).
C.C.McDonald, J. Chem. Phys. 39,2587(1963).
J.M.Daniels, P.B.Dorain, J. Chem. Phys. 40,1160(1964).
J.M.Daniels, P.B.Dorain, J. Chem. Phys. 45,26 (1966).
A.Carrington, D.H.Levy, T.A.Miller, Proc. Roy. Soc. London 298A,340(1967).
A.Carrington, D.H.Levy, J. Phys. Chem. 71,2(1967).
K.Kayama, J.C.Baird, J. Chem. Phys. 46,2604(1967).
M.Winnewisser, K.V.L.N.Sastry, R.L.Cook, W.Gordy, J. Chem. Phys. 41,1687(1964).
T.Amano, E.Hirota, Y.Morino, J. Phys. Soc. Japan 22,399(1967).
R.G.W.Norrish, G.A.Oldershaw, Proc. Roy. Soc. London A249,498 (1959).
F.X.Powell, D.R.Lide, J. Chem. Phys. 41,1413(1964).
E.Klein, K.Möbius, H. Winterhoff, Z. Naturforschg. 22a,1704 (1967).
J.H.E.Mattauch, W.Thiele, A.H.Wapstra, Nucl. Phys. 67,1(1965).
R.F.Barrow, E.W.Deutsch, Proc. Phys. Soc. London 82,548(1963).

Die vorliegende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin angefertigt.
Herrn Professor Dr. R. Honerjäger bin ich für die Themenstellung und für die Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.
Herrn Professor Dr. A. Dinghas danke ich für die Genehmigung der Benutzung der elektronischen Rechenanlagen des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin.
Ich danke dem Sektor Methematik des Hahn-Meitner-Instituts für das unbürokratische Einräumen von Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten.
Der Werkstatt des II. Physikalischen Instituts unter der Leitung von Herrn Hahne danke ich für die genaue Ausführung der feinmechanischen Arbeiten.

Lebenslauf

Am 31.3.1936 wurde ich, Jürgen Arndt, als Sohn des Rektors Ernst Arndt und seiner Ehefrau Gerda, geb. Schmiking, in Berlin geboren. Nach meiner Einschulung im Herbst 1942 besuchte ich mehrere Volksschulen in Berlin, Ostpreußen und Schlesien. Im September 1946 wurde ich in die Albert-Einstein-Schule in Berlin-Neukölln aufgenommen. Nach der siebenten Klasse entschied ich mich für den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zug. Während des elften Schuljahres besuchte ich die Oberschule in Broadway, Virginia, USA. Im Februar 1955 legte ich die Reifeprüfung an der Albert-Einstein-Schule ab.Im Mai 1955 begann ich das Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Im Juni 1958 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im März 1962 die Diplomprüfung. Während der Diplomarbeit im II. Physikalischen Institut der Freien Universität war ich zunächst ein Semester lang studentische Hilfskraft; seit Oktober 1959 bin ich wissenschaftlicher Hilfsassistent.

Während meines Studiums habe ich bei folgenden Professoren und Dozenten Vorlesungen und Übungen belegt: Berendt, Broser, Dinghas, Eichler, Engel, Grawert, Grotemeyer, Honerjäger, Hörmann, Jahr, Just, Lassen, Lautsch, Ludwig, Müller, Ormanns, Ostmann, Päsler, Ritter, Schenck, Stöhr, Ueberreiter, Weidlich, Wilking.